

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-036320

(43)Date of publication of application : 06.02.1992

(51)Int.Cl. C08G 69/44
C08G 63/08
C08G 63/16
C08G 63/16
C08G 63/60

(21)Application number : 02-142163

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 31.05.1990

(72)Inventor : INA YOSHIMITSU
NAKAMURA KOICHI

(54) PREPARATION OF BIODEGRADABLE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a biodegradable polyester-polyamide copolymer excellent in the biodegradability in natural environment or in a living body and having a high tensile strength by thermally melting a mixture of a specific compd. with a polyamide.

CONSTITUTION: A mixture of a lactone compd. (e.g. ϵ -caprolactone) with a polyamide (e.g. 6-nylon) is thermally melted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-36320

⑤ Int. Cl.³C 08 G 69/44
63/08
63/16
63/60

識別記号

NSR
NMB
NLX B
NLZ A
NPS

庁内整理番号

9053-4J
7211-4J
7211-4J
7211-4J
7211-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 生分解性共重合体の製造法

⑯ 特 願 平2-142163

⑰ 出 願 平2(1990)5月31日

⑱ 発 明 者 伊 奈 由 光 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1
 ⑱ 発 明 者 中 村 浩 一 和歌山県和歌山市園部1030-15
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 有 賀 三 幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

生分解性共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ラクトン化合物とポリアミドとの混合物を加熱、熔融することを特徴とする生分解性ポリエステル-ポリアミド共重合体の製造法。

2. ラクトン化合物と高融点ポリエステルとの混合物を加熱、熔融することを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、生分解性を有するポリエステル-ポリアミド共重合体及びポリエステル共重合体の新規な製造法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

近年、生分解性をもつ合成高分子の研究開発が盛んに行なわれ、医薬の分野を初め、環境保全の必要から廃棄物処理関連等の幅広い分野で応用されつつある。

この中において、脂肪族ポリエステルは一般に種々のリパーゼや豚肝臓エステラーゼにより加水分解されることが知られている(Nature Vol. 270, 3, Nov., 76, 1977)。しかしながら、このような脂肪族ポリエステルは生分解性は示すもののその融点が低く、容器、フィルム、繊維などの汎用の成形用樹脂としては利用できるものではなかった。

それらの問題を解決するため、生分解性にすぐれる脂肪族ポリエステルと物性的にすぐれたポリアミドとのエステル-アミド交換反応によりポリエステル-ポリアミド共重合体を作り物性及び生分解性共に優れたものを得ようという試みがあった(特開昭54-119595号)。この方法においては、エステル-アミド交換反応をさせるために脂肪族ポリエステルとポリアミドの熔融混和が必要である。しかし、脂肪族ポリエステルとポリアミドは極性が異なるため混和しにくく、またポリアミドの融点が高いため、混和において高い温度を必要とし、その際脂肪族ポリエステル及び/又はポリアミドが分解し、得られた共重合体

の物性が悪くなるおそれがあった。かかる問題は芳香族ポリアミドを用いる場合には更に顕著である。

また、生分解性にすぐれる脂肪族ポリエステルと物性的にすぐれた芳香族系高融点ポリエステルとのエステル交換反応によりポリエステル共重合体を得ようとする試み (J. Appl. Polym. sci., 26, 2, 441 (1981)) もあるが、上記と同様の問題があった。

一方、微生物の産生するポリエステルであるポリ(3-ヒドロキシブチレート)等は生分解性を有し、かつその構造から高い融点を示すが、反面脆いという弱点を有している。これは、更に培養法の改良などにより共重合体の生産が検討されているが、生産性にも問題がある。また、前記と同様、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)と脂肪族ポリエステルとのエステル交換による共重合化においては前記したポリアミドの場合と同様の問題を残す。

従って、優れた物性を有する生分解性共重合体

の新たな製造法が望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはこのような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、高融点ポリエステルまたはポリアミドを環状ラクトン中に加熱して混合溶解させれば、(a)環状ラクトンの開環重合反応に引き続き、エステル交換反応またはエステル-アミド交換反応が生起すること、(b)初期混合が容易であり、従来技術より低温で処理ができること、(c)そのためポリマーの分解がおさえられ、優れた物性を有する生分解性共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、ラクトン化合物とポリアミドとの混合物を加熱、溶解することを特徴とする生分解性ポリエステル-ポリアミド共重合体の製造法及びラクトン化合物と高融点ポリエステルとの混合物を加熱、溶解することを特徴とする生分解性ポリエステル共重合体の製造法を提供するものである。

本発明の原料の一つであるラクトン化合物とし

ては、例えば次の一般式 (I) で表されるものが挙げられる。



(式中、pは4～12の数を示す)

具体的には、例えば δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ω -カプリラクトン、 ω -カプリノラクトン、 ω -ラウロラクトン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

その他、アルキル側鎖を有する γ -ラクトン類、 δ -ラクトン類、例えば γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリラクトン、 γ -ラウロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン等も使用可能であるが、生分解性の点では側鎖があまり多くない方が好ましい。

本発明のもう一方の原料であるポリアミドは脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン又は芳香族ジアミンとの縮重合体、ア

ミノ酸の縮重合体、ラクタム類の開環重合体等であり、具体的には例えば、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン又はこれらの2種以上の組み合わせもしくは共重合体が挙げられる。これらの分子量は特に制限されないが、一般にはポリアミドの数平均分子量が500～50,000、特に12,000～15,000程度のものが好ましい。

本発明で用いる高融点ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオール又は芳香族ジオールとの縮重合体、ヒドロキシカルボン酸の縮重合体等であり、融点が100℃以上のものである。具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)又はこれらの2種以上の組み合わせもしくは共縮重合体が挙げられる。

本発明方法を実施するには、1種または2種以上のラクトン化合物と1種または2種以上のポリアミドまたは高融点ポリエステルとの混合物を、

不活性ガス中において、ラクトン化合物にこれらの原料ポリマーが溶解する温度以上に加熱して攪拌し、原料ポリマーの融点に比して明確な融点降下を示す生成物が得られるまで反応を行うのが好ましい。なお、加熱温度は、原料ポリマーが均一に溶解する温度以上であればよく、あまり高すぎると原料ポリマーが分解するおそれがあり好ましくない。また本反応においては、無水酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛などの慣用のエステル交換触媒を用い、ラクトン化合物の開環重合、エステル交換及びエステル-アミド交換反応の速度を高めることができる。

ラクトン化合物とポリアミドとの反応は、まず主としてラクトン化合物が開環重合して低分子量の脂肪族エステルブロックとなり、続いてエステル-アミド交換反応が進行して該エステルブロックとアミドブロックが多数交互に結合する。このようにして得られた共重合体は原料のポリアミドに比して明確な融点降下を示し、その融点降下の大きいもの程、より低分子量のブロックを含む。

に原料の混和ができ、原料ポリマーの分解を生じることなく、優れた物性を有する生分解性共重合体を得ることができる。

また、本発明方法によって得られた共重合体は土壌などの自然環境中又は生体内で完全に分解される上、引っ張り強度、融点等の物性も良好で、使い捨ての容器、コップ、シート、袋、ひも、フィルム、繊維、コーティング剤、バインダー、成形品などに使用することができる。さらに、医薬分野では、その生分解性を利用して、手術用の糸や体内における徐放化薬剤担体として利用しうるものであるがこれに限られるわけではなく、広い分野での応用が期待される。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

実施例 1

ϵ -カプロラクトン 17.1 g と 6-ナイロン 6 7.8 g と触媒として無水酢酸亜鉛 0.42 g とを窒素気流下に 220℃ で溶解攪拌しながら 30

分間反応させた後、反応温度を 270℃ として攪拌下 6 時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次に、この試料が ϵ -カプロラクトン及びその重合体であるポリ(ϵ -カプロラクトン)と 6-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

〔発明の効果〕

本発明方法によれば、比較的低温でしかも容易

に分間反応させた後、反応温度を 270℃ として攪拌下 6 時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次に、この試料が ϵ -カプロラクトン及びその重合体であるポリ(ϵ -カプロラクトン)と 6-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率 86%)について、赤外吸収スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び 1560 cm^{-1} 付近)を示し、これがポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

実施例 2

ϵ -カプロラクトン 11.4 g と 12-ナイロン 78.8 g と触媒として無水酢酸亜鉛 0.45 g とを窒素気流下に 220℃ で溶解攪拌しながら

30分間反応させた後、反応温度を270℃として攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次にこの試料がε-カプロラクトン及びその重合体であるポリ(ε-カプロラクトン)と12-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率96%)について赤外吸収スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び1560 cm^{-1} 付近)を示しこれがポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

実施例 3

ε-カプロラクトン 11.4 gと6,10-ナイロン 112.8 gと触媒として無水酢酸亜鉛 0.62 gとを窒素気流下に220℃で溶解攪拌し

溶解攪拌下3時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。得られた共重合体(融点120℃)はポリ(3-ヒドロキシブチレート)(融点168℃)に比べ明確な融点降下を示し、ある程度細かなブロックでポリ(3-ヒドロキシブチレート)単位とポリ(ε-カプロラクトン)単位が共重合したブロック共重合体ができているものと思われる。

実施例 5

ω-カプリノラクトン 17.0 gとポリ(3-ヒドロキシブチレート) 43.0 gと触媒として無水酢酸亜鉛 0.30 gとを窒素気流下に200℃で溶解攪拌下3時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。得られた共重合体(融点110℃)はポリ(3-ヒドロキシブチレート)(融点168℃)に比べ明確な融点降下を示しある程度細かなブロックでポリ(3-ヒドロキシブチレート)単位とポリ(ω-カプリノラクトン)単位が共重合したブロック共重合体ができているものと思われる。

ながら30分間反応させた後、反応温度を270℃として攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次にこの試料がε-カプロラクトン及びその重合体であるポリ(ε-カプロラクトン)と6,10-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率80%)について赤外吸収スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び1560 cm^{-1} 付近)を示し、ポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

実施例 4

ε-カプロラクトン 11.4 gとポリ(3-ヒドロキシブチレート) 43.0 gと触媒として無水酢酸亜鉛 0.30 gとを窒素気流下に200℃で

実施例 6

ω-カプリノラクトン 71.0 gとポリエチレンテレフタレート 144.0 gと触媒として無水酢酸亜鉛 1.08 gとを窒素気流下に220℃で溶解攪拌しながら30分間反応させた後、反応温度を270℃として攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。得られた共重合体(融点151℃)はポリエチレンテレフタレート(融点280℃)に比べ明確な融点降下を示しある程度細かなブロックでポリエチレンテレフタレート単位とポリ(ω-カプリノラクトン)単位が共重合したブロック共重合体ができているものと思われる。

実施例 7

ω-カプリノラクトン 85.0 gとポリブチレンテレフタレート 110.0 gと触媒として無水酢酸亜鉛 0.98 gとを窒素気流下に200℃で溶解攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。得られた共重合体(融点120℃)はポリブチレンテレフタレー

ト（融点223℃）に比べ明確な融点降下を示しある程度細かなブロックでポリブチレンテレフタレート単位とポリ（ ω -カプリノラクトン）単位が共重合したブロック共重合体ができているものと思われる。

実施例 8

ω -カプリノラクトン 28.4 gとポリp-キシリレンフタルアミド 212.0 gと触媒として無水酢酸亜鉛 1.20 gとを窒素気流下に200℃で溶解撹拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。得られた共重合体（融点192℃）はポリp-キシリレンフタルアミド（融点230℃）に比べ明確な融点降下を示しある程度細かなブロックでポリp-キシリレンフタルアミド単位とポリ（ ω -カプリノラクトン）単位が共重合したブロック共重合体ができているものと思われる。

実施例 9

実施例1と同様の方法にて表1に示す組合せにてポリエステル共重合体及びポリエステルアミド

共重合体を製造した。

得られた共重合体は表1に示す如く明確な融点降下を示し低融点ポリエステルユニットが細かなブロックとして高融点ポリマー主鎖中に導入されていると思われる。

以下余白

表1.

ラクトン ポリマー（融点℃）	ϵ -ガラクトン n=5	ω -カプリノラクトン n=7	ω -カプリノラクトン n=9
ポリ-3-ヒドロキシブチレート [168℃]	実施例4	実施例5
ポリエチレンテレフタレート [280℃]	実施例6
ポリブチレンテレフタレート [223℃]	(50%) 180℃	実施例7
ポリ-p-キシリレンジカルボネート [115℃]	(90%) 100℃	(60%) 75℃
ポリエチレン-2,6-ナフタレート [260℃]	(90%) 220℃	(80%) 200℃
ナイロン-6 [228℃]	実施例1	(20%) 120℃
ナイロン-12 [173℃]	実施例2	(60%) 120℃
ナイロン-6,6 [265℃]	(30%) 195℃	(60%) 188℃
ナイロン-6,10 [225℃]	実施例3	(60%) 140℃
ポリヘキサメチレンフタルアミド [150℃]	(50%) 110℃
ポリ-o-フェニレンジカルボネート [179℃]	(60%) 130℃
ポリ-p-キシリレンジカルボネート [230℃]	実施例8

() 内は共重合体製造時の原料ポリマーの繰り返し単位の仕込モル%。
表中の温度は得られた共重合体の融点を示した。

比較例 1

ポリ(ε-カプロラクトン) 17.1gと6-ナイロン6 7.8gを窒素気流下に270℃で1時間熔融混合しポリ(ε-カプロラクトン)とナイロンを完全に混合した。その後、無水酢酸亜鉛 0.42gを添加し、引き続き270℃で攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次に実施例と同様、この試料がポリε-カプロラクトンと6-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率96%)について赤外吸収スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び1560 cm^{-1} 付近)を示しポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び1560 cm^{-1} 付近)を示しこれがポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

しかしながら、初期混合時、熔融混合しにくく高い温度を必要としたため、得られた共重合体は実施例2により得られた共重合体より着色が激しく脆い物性しか示さなかった。

比較例 3

ポリ(ε-カプロラクトン) 11.4gと6,10-ナイロン 112.8gを窒素気流下に270℃で1時間熔融混合しポリ(ε-カプロラクトン)とポリアミドを完全に混合した。その後、無水酢酸亜鉛 0.62gを添加し、引き続き270℃で攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次に実施例と同様、この試料がポリ(ε-カプロラクトン)と6,10-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、

しかしながら、初期混合時、熔融混合しにくく高い温度を必要としたため、得られた共重合体は実施例1により得られた共重合体より着色が激しく脆い物性しか示さなかった。

比較例 2

ポリ(ε-カプロラクトン) 11.4gと12-ナイロン 78.8gを窒素気流下に270℃で1時間熔融混合しポリ(ε-カプロラクトン)とナイロンを完全に混合した。その後、無水酢酸亜鉛 0.45gを添加し、引き続き270℃で攪拌下6時間反応を行った。その後、熔融反応物を放冷し、共重合体を得た。

次にこの試料がε-カプロラクトン及びその重合体であるポリ(ε-カプロラクトン)と12-ナイロンとの単なる混合物でなく、共重合体であることを確認するため、得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率96%)について赤外吸収

得られた試料をポリエステルに対して良溶媒、ポリアミドに対しては貧溶媒として作用するクロロホルムを用いてソックスレー抽出し可溶部と不溶部に分けた。

この不溶部(回収率80.0%)について赤外吸収スペクトルを測定するとポリエステル結合に基づく吸収(1740 cm^{-1} 付近)とポリアミド結合に基づく吸収(1650 cm^{-1} 及び1560 cm^{-1} 付近)を示しポリエステル-ポリアミド共重合体であることが確認された。

しかしながら、初期混合時、熔融混合しにくく高い温度を必要としたため、得られた共重合体は実施例3により得られた共重合体より着色が激しく脆い物性しか示さなかった。

試験例 1

実施例及び比較例により得られた共重合体フィルムの引っ張り強度を測定した。結果を表2に示す。

表2. 共重合体フィルムの引っ張り強度

	引っ張り強度 (kg/cm ²)
実施例1の共重合体	400
実施例2の共重合体	320
実施例3の共重合体	350
比較例1の共重合体	250
比較例2の共重合体	200
比較例3の共重合体	150

表2より、本発明方法で得られた共重合体は物性の一つである引っ張り強度に優れていることが判る。

試験例 2

生分解性評価:

実施例に示した共重合体の生分解性を評価するため、それぞれの共重合体を土壌中に6ヶ月埋め、重量の変化を観察した。また比較のためポリアミド及び高融点ポリエステルも同様に土壌中に6ヶ月埋め重量の変化を測定した。

3に示すように埋める前と比較して重量の減少がみられた。一方、表3中に比較例として示したポリアミド及び高融点ポリエステルは殆ど重量の減少を示さなかった。

以 上

出願人 花 王 株 式 会 社

代理人 弁理士 有 賀 三 幸

弁理士 高 野 登志雄

弁理士 中 嶋 俊 夫

表3.

		6ヶ月埋没後の重量(%)
実施例1の共重合体		40
実施例2の共重合体		25
実施例3の共重合体		35
実施例4の共重合体		7
実施例5の共重合体		5
実施例6の共重合体		50
実施例7の共重合体		40
実施例8の共重合体		60
比較例	ポリエチレンテレフタレート	99
	ポリプロピレンテレフタレート	98
	ナイロン-6	99
	ナイロン-12	99
	ナイロン-6,10	97
	ポリ-p-キシリレンアミド	98

実施例の共重合体はすべて6ヶ月後掘り出すとポリマーシート上にかびが生えており、このポリマーシートを洗浄後乾燥して重量を測定すると表